



TITLE:

新規な結合様式を持つ高周期典型 元素化合物の反応解析

AUTHOR(S):

時任, 宣博

CITATION:

時任, 宣博. 新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書
2017, 2016: 32-32

ISSUE DATE:

2017-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/227964>

RIGHT:

新規な結合様式を持つ高周期典型元素化合物の反応解析

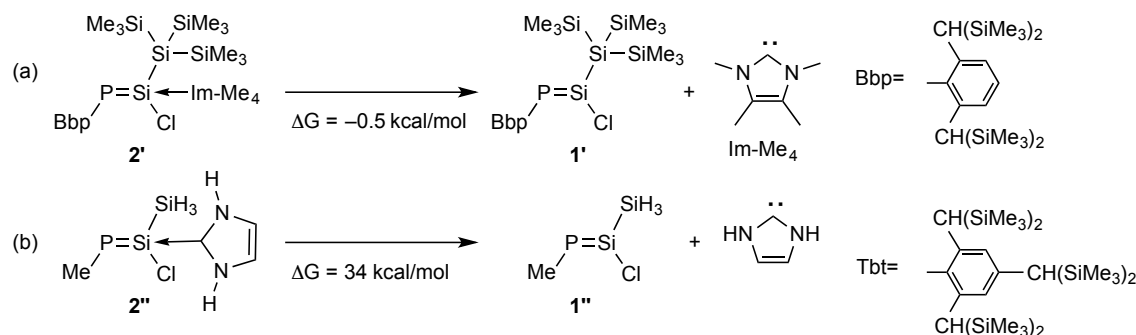
Theoretical Studies on the Reactions of Novel Main Group Elements Compounds

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域 時任 宣博

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムにおいて、量子化学計算により、高周期 14 族-15 族元素間二重結合であるホスファシレンの結合について検討した。一般に、高周期典型元素を含む多重結合化合物は反応性が高く、安定な化合物として合成・単離することは困難である。そこで、立体保護基導入により多量化を防ぐ速度論的安定化の手法や、NHC カルベンなど Lewis 塩基に配位などにより結合の反応性を下げる熱力学的安定化、の手法を活用することで、安定な化合物が数多く合成されるようになった。

我々は最近、クロロ基に加えかさ高いシリル基をケイ素上に、かさ高いアリール基をリン上に有するクロロホスファシレン誘導体 ($\text{TbtP}=\text{Si}(\text{Cl})(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)$, **1**) の合成検討を行い、その結果、 Im-Me_4 (カルベン) の配位安定化を利用することで、クロロホスファシレン-NHC 錯体 ($\text{TbtP}=\text{Si}(\text{Cl})(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{Im-Me}_4)$, **2**) の合成・単離に成功した。NHC である Im-Me_4 の配位により、その二重結合性がどの程度変化するか、および Im-Me_4 の配位を外して **1** の合成が可能かどうか、について、量子化学計算を用いて検証することとした。計算には Gaussian 09 プログラムを用い、計算レベルは、B3PW91/6-31+G(d,p)を用いた。また、計算の簡略化のため、Tbt 基のパラ位の置換基を H で置き換えた Bbp 基をリン上に有するモデル (**1'**, **2'**) について量子化学計算を行った。その結果、**1'** における $\text{P}=\text{Si}$ 結合の WBI は 1.42 と二重結合性はかなり低い単結合よりは結合次数が高いことが分かった。また、 $\mathbf{2} \rightarrow \text{Im-Me}_4 + \mathbf{1}$ で現れる NHC 解離反応は 0.5 kcal/mol の発熱反応であり、反応が進行しうることが示唆された。一方、かさがかかなり小さいシンプルモデル (**1''**, **2''**) を用いた計算では、解離反応は 34 kcal/mol の吸熱反応であり、NHC 部位の解離にはかさ高さも大きな要因となることが示された。



発表論文(謝辞あり): Kyri, A. W.; Majhi, P. K.; Sasamori, T.; Agou, T.; Nesterov, V.; Guo, J.-D.; Nagase, S.; Tokitoh, N.; Streubel, R. *Molecules* **2016**, *21*, 1309.

発表論文(謝辞なし): 特になし